

**IMPROVED MANUFACTURE OF AROMATIC CARBONATE**

Publication number: JP60169445

Also published as:

Publication date: 1985-09-02

 US4552704 (A1)

Inventor: SIKUTAA MAAKU

 DE3445555 (A1)

Applicant: GPN ELECTRIC

Classification:

- International: B01J31/00; C07B61/00; C07C68/06; C07C69/96; B01J31/00;  
C07B61/00; C07C68/06; C07C69/00; (IPC1-7). B01J31/12;  
C07C68/06; C07C69/96

- European: C07C68/06; C07C69/96

Application number: JP19840266546 19841219

[Report a data error here](#)

Priority number(s): US19830566896 19831227

Abstract not available for JP60169445  
Abstract of corresponding document: US4552704

An improved process for the preparation of aromatic carbonates selected from aliphatic aromatic carbonates, diarylomatic carbonates, and mixtures thereof comprising reacting at least one phenolic compound with at least one dialiphatic carbonate or at least one aliphatic aromatic carbonate in the presence of a catalytic amount of at least one transesterification catalyst represented by the general formula wherein: X is selected from Sn and Ti; and R is selected from monovalent hydrocarbon radicals and monovalent hydrocarbonoxy radicals.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

④ 公開特許公報 (A) 昭60-169445

◎登録番号 7056-4H  
◎公開日 昭和60年(1985)9月2日

④発明の名称	芳香族カーボネートの改良された製造方法
⑤特 願	昭59-266546
⑥出願日	昭59(1984)12月19日
優先権主張	⑦1983年12月27日@米国(U.S.)@5665896
⑧發明者	ピクター・マーク アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスビル、マリーゴールド・コート、701番
⑨出願人	ゼネラル・エレクトリック アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番
⑩代理人	弁理士 生瀬 錠三

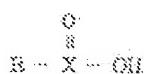
卷之三

卷之三

據內地調查，從事於低級服務的婦女，大約有二、三成是「二級服務」的。

### 3. 背景講究の範囲

ノルメチカルのエヌテル交換能率の存在下でフェノール性化合物を脂肪族カルボニート又は脂肪族芳香族カルボニートと反応させるとかられる、脂肪族芳香族カルボニート、ジ芳香族カルボニート及びこれ等の化合物から離はれた芳香族カルボニートを離すする方法において、触媒として一般



(式中 R は So 及び Ti から選択され、  
R は / 偶氮化水素基及び / 偶氮化水素キシ基か  
も選択される)  
であるが、多くともノ種の化合物を用いること

2. 在《中国共产党章程》中，将“三个代表”重要思想与马克思列宁主义、毛泽东思想和邓小平理论一道确立为党的指导思想。

の難問商／東北新報の力説。

3. 前報ノ簡便化水素基が脂肪酸ノ簡便化水素基から選ばれた特許請求の範囲第3項に記載の方針。

次、純化・簡略化試験がアルキル基及びシクロアルキル基から選ばれた特許請求の範囲第3項記載の方針。

5. 新紀ノ個別化水素基がノ個別番号化水素基から繰られた特許請求の範囲第3項に記載の方針。

6. 約記 / 鋼効番族炭化水素基がアリール基、アルカルキル基及びアルカリ一ル基から選ばれた特殊性の物質を本研究法で分析する方法

2. 見がノ銅炭化水素オキシ酸から選ばれた新  
鉱物中の鉄酸銅ノ選別試験の方法。

主　前記ノ個炭化水素オキシ基がアルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれた特許請求の範囲第2項に記載の方法。

第三章 亂世の政治と社会 第二節 亂世の政治 第二回 亂世の政治 第二回

6.0/～約2.5重量パーセントの範囲である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

7.0 XがRnである特許請求の範囲第2項に記載の方法。

7.1 Rがアルキル基である特許請求の範囲第3項に記載の方法。

7.2 前記アルキル基がブチルである特許請求の範囲第7項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

シ脂肪族カーボネート、脂肪族芳香族カーボネート及びシ芳香族カーボネートのような有機カーボネートは一般に、有機塩基又は無機塩基のような弱結合剤の存在下でフェノール又はアルコールとホスゲンとの反応によって製造されることが便利である。しかし、ホスゲンの毒性のためにこれらの有機カーボネートの製造においてホスゲンの使用をさけるのが望ましい場合がある。

シアルキルカーボネートのようなシ脂肪族カーボネートは、ホスゲンを用いる方法以外の方

法によつてアルコールから製造しうる、即ち一級化成水素基及び二級化成水素基から脂肪族カーボネート及びシ芳香族カーボネートを製造する事は可能である。このようなホスゲンを使用しない方法は特許第4045546号及び第410236号に記載されている。これらの特許には、ルイス酸から選ばれた触媒の存在下でシアルキルカーボネート及びフェノールからアルキルアリールカーボネート及びシアリールカーボネートを製造することが掲示されている。

しかしながら、シ脂肪族カーボネートからの脂肪族芳香族カーボネート及びシ芳香族カーボネートの製造に、現在通用しうるものよりもっと効果的なホスゲンを使わない方法が適用できれば最も好都合である。従つて、脂肪族芳香族カーボネート及びシ芳香族カーボネートの製造にホスゲンを使用しない方法を提供することが本発明の目的である。

#### 発明の要約

本発明は、一般式



(式中XはSs及びStから選ばれ、Rはノ釘成化水素基及びノ釘換化水素オキシ基から選ばれる)によつて表わされる化合物である触媒の無機塩を用いてシ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネート及びシ芳香族カーボネートを製造するエステル交換方法に関する。

#### 説明の記載

本発明は、シ脂肪族カーボネートから芳香族カーボネートを製造する改良されたエステル交換方法に関する、その改良是一般式



(Xはノ釘Ss及びノ釘Stから選ばれ、

Rはノ釘成化水素基及びノ釘換化水素オキシ基から選ばれる)

で表わされる化合物である触媒の存在下で反応を行なうことから成る。

既によつて表わされる製化水素基はノ釘脂防族炭化水素基及びノ釘芳香族炭化水素基から選ばれる。これらのノ釘脂防族炭化水素基及びノ釘芳香族炭化水素基はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアルアルキル基及びアルカリール基を含む。

好ましいアルキル基は、ノ～約ノ2個の炭素原子を含むものである。これらには直鎖アルキル基及び枝分れアルキル基がある。これらのアルキル基をいくつか例示すると、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ターシャリーブチル、ベンチル、オクチル、ヘキシル及びヘプチルがあるが、これらに限らざる。

既によつて表わされる好ましいアリール基はノ～ノ2個の炭素原子を含むものであり、フェニル、ナフチル及びビフェニルを含む。

Rで表わされる好みしいシクロアルキル基は、 $\alpha$ ～約2個の環炭素原子を含むものである。これらは、シクロブチル、シクロヘキサメチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシル及びシクロヘプチルがあるが、これ等は既述されない。

Rで表わされる好みしいアルカリール及びアルアルキル基は、 $\alpha$ ～約2個の炭素原子を含むものである。

Rで表わされるノаци化水素基はアルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれる。好みしいアルコキシ基は、 $\alpha$ ～約2個の炭素原子を含むものである。アルコキシ基の例をいくつかあげると、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソブロボキシ及びブロキシがあるが、これ等は既述されない。好みしいアリールオキシ基は、 $\alpha$ ～約2個の炭素原子を含むものであり、フェノキシ、ビフェニルオキシ及びナフトキシがある。

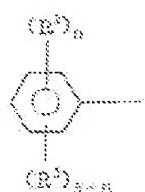
(式)の好みしい化合物は、Rはノаци化水素基から選ばれるものである。

(式)の好みしい化合物の既述されないいくつかの

アル基及び枝分れアルキル基がある。これらのアルキル基のいくつかの例はメチル、エチル、ブロピル、イソブロピル、ブチル、ターシャリーブチル、ペンチル、エオベンチル及びヘキシルがあるが、これらは既述されない。好みしいシクロアルキル基は、 $\alpha$ ～約2個の環炭素原子を含むものである。

より好みしくは、R<sup>1</sup>は低級アルキル基、好みしくは、 $\alpha$ ～約2個の炭素原子を含むもの、から選ばれる。

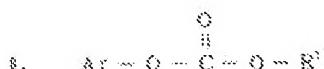
Rで表わされるノаци芳香族基は、 $\alpha$ ～約2個の炭素原子を含むものである。これらはフェニル、ビフェニル及びナフチルを含む。Rで表わされる好みしいアリール基は、一般式



(式)中R<sup>1</sup>はノаци化水素基及びハロゲン基から選

ばれる。ブチルスズオキシドヒドロキシド、メチルスズオキシドヒドロキシド、フェニルスズオキシドヒドロキシド、メチルチタンオキシドヒドロキシド、ブロビルチタンオキシドヒドロキシド、ベンジルスズオキシドセトロキシド及びブチルチタンオキシドヒドロキシドがある。

本発明により製造される芳香族カーボネートには脂肪族芳香族カーボネート及びジ芳香族カーボネートがある。脂肪族芳香族カーボネートは一般式



(式)中R'はノаци化水素基から選ばれる。  
ARはノаци芳香族基から選ばれる)

によつて表わされる。

R'で表わされる好みしいノаци化水素基はアルキル基及びシクロアルキル基である。好みしいアルキル基は、 $\alpha$ ～約2個の炭素原子を含むものである。これらのアルキル基には直鎖アルキ

立式選ばれ、R'は水素であり、nは0～までの整数もつて正の整数である)

によつて表わされるものである。

R'で表わされるノаци化水素基にはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基及びアルカリール基を含む。好みしいアルキル基は、 $\alpha$ ～約2個の炭素原子を含むものである。これらには直鎖アルキル基及び枝分れアルキル基が含まれる。R'により表わされる好みしいシクロアルキル基は、 $\alpha$ ～約2個の環炭素原子を含むものである。好みしいアリール基は、 $\alpha$ ～約2個の炭素原子を含むものであり、フェニル、ナフチル及びビフェニルがある。R'で表わされる好みしいアルアルキル及びアルカリール基は、 $\alpha$ ～約2個の炭素原子を含むものである。

R'で表わされる好みしいハロゲン基は塩素及び溴素である。

ジ芳香族カーボネートは一般式



(式中 R<sup>1</sup> は前述の通りである)

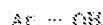
によって表わされる。

本発明の脂肪族芳香族カーボネットは式 1 の  
触媒の存在下で少くとも 1 種のジ脂肪族  
カーボネットと少くとも 1 種のフェノールとの反  
応により製造される。ジ脂肪族反応物質は一般  
式



(式中 R' は前述の通りである)

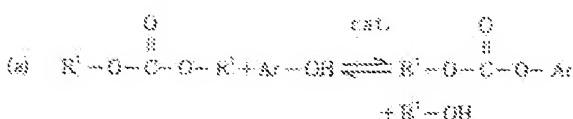
で表わされる。R' の構造は角にでも異なつてい  
てもよい。フェノール反応物質は一般式



(式中 Ar は前述の通り)

によつて表わされる。

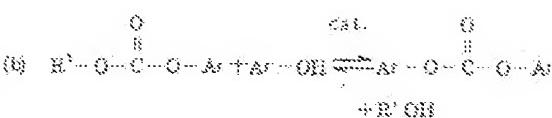
フェノールとジ脂肪族カーボネットの反応は  
式



(式中 Ar 及び cat. は前述の通りであり、 cat. は触  
媒の本発明の範囲である)

によつて表わされる。

本発明のジ芳香族カーボネットは 2 つの方法  
のいずれかで製造される。第 1 の方法は触媒の  
本発明の触媒の存在下で、上記のように製造さ  
れた脂肪族芳香族カーボネットとフェノールとの  
反応を含む。この反応は一般式

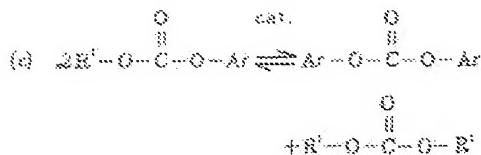


(式中 Ar, R' 及び cat. は前述の通り)

によつて表わされる。

第 2 の方法は、触媒の本発明の触媒の存在  
下で脂肪族芳香族カーボネットと、それ自身又は  
その他の脂肪族芳香族カーボネットの反応を含む。

この反応は一般式



(式中 Ar, R' 及び cat. は前述の通り)

によつて表わされる。

式(a)、(b) 及び(c)によつて表わされる反応は約  
50°C～約 300°C、好ましくは約 150°C～約  
250°C の温度において、密閉の容器下又は不密下  
で液相において行なわれる。これらの反応は大  
気圧より低い圧力から高い圧力の範囲、例えは約  
0.1～約 5 の気圧において行なわれる。これらの  
反応は大気圧下で容易に進む。

式(a)及び(b)によつて表わされる反応は平衡反応であるため、反応が完了するまで平衡を達成的に移動  
させるように、形成されたアルコールを除去する  
のが有利である。アルコール副生物は蒸留によ  
り最もよく除去されるので、式(a)及び(b)により得

られる式(c)における反応物質は、R'-OH 副生物  
が Ar-OH 反応物質より低い沸点を有し、形成さ  
れるにつれ溜出しうるようれ選ばれるのが望ましい。  
本発明の方法において低級ジ脂肪族カーボネット  
又は脂肪族芳香族カーボネットが好きな反応物質である。  
即ち上記脂肪族芳香族カーボネット及び  
ジ脂肪族カーボネットの R' が炭素数 2～約 4 の低級アルキル基であるのはこのためである。

式(c)で表わされる反応によるジ芳香族カーボネットの製造はまた、ジ脂肪族カーボネット共生  
物の蒸留によつても都合よくなされる。このため  
に脂肪族芳香族カーボネット反応物質は、ジ  
脂肪族カーボネット共生成物が容易に蒸出するよ  
うに低級脂肪族芳香族カーボネットである。即  
ち脂肪族芳香族カーボネット中の R' が炭素数 2～約 4 の低級アルキル基であることも好ましい。

本発明のジ芳香族カーボネットの製造において  
は、反応工程が連続的であり、同じ反応器等の  
中で行なわれることが好きしい。即ち、脂肪族

芳香族カーボネットは、脂肪族カーボネット及びフェノールの反応によって一度形成されると、反応容器から除去されず、フェノールとさらに関応してジ芳香族カーボネットを形成する。

理論的には、ジ芳香族カーボネットを製造するのにジ脂肪族カーボネット／モルにつきフェノール 2モルが必要であるが、実際には過剰のフェノール反応物質を用いるのが一層に好ましい。このように、例えば脂肪族芳香族カーボネットを製造するのにジ脂肪族カーボネットをフェノールと反応させる場合、過剰のフェノールを用いることによる競争が好ましく、またジ芳香族カーボネットを製造するための脂肪族芳香族カーボネットとフェノールとの他の反応の間に過剰のフェノールが存在することも好ましい。一般にジ脂肪族カーボネットからジ芳香族カーボネットを製造する際に連続法を用いることが好ましいので、用いるジ脂肪族カーボネット反応物質／モルにつき 2モル以上のフェノールを使用するのが最も好ましい。

この発明の交換反応において用いられる本発明

及び脂肪族芳香族カーボネットから脂肪族芳香族カーボネット及びジ芳香族カーボネットを製造することに限るが、この触媒はエステル交換反応によるその他のエステル、特にその他の芳香族エステルの製造においても有効であると言える。

#### 好ましい具体的の記載

本発明をより詳しく明確に説明するために次の実施例を示す。実施例は、ここで開示され請求されている本発明を限定するではなくむしろ例示と考えられるべきである。実施例においてすべての部及び百分率は無記載がなければ重量を基準とする。

次の例は、慣用のルイス酸触媒を用いてジ脂肪族（ジアルキル）カーボネットから脂肪族芳香族（アルキルアリール）カーボネット及びジ芳香族（ジアリール）カーボネットを製造することを説明する。これらの例は本発明の範囲外であり、単に比較的目的で示される。

#### 例 1

かく拌機、温度計、及びガラス管等が見て

弱の触媒の量は、触媒量である。触媒量とは、ジ脂肪族カーボネット及びフェノールから脂肪族芳香族カーボネットを、脂肪族芳香族カーボネット及びフェノールからジ芳香族カーボネットを説明するエステル交換反応において触媒として有効な量を意味する。一般に、この量は用いるジ脂肪族カーボネット又は脂肪族芳香族カーボネット反応物質の量に対して約 0.01～約 2.5 倍量パーセントの範囲であり、好ましくは約 0.1～約 2.0 の重量パーセントである。

理論的に導かれるわけではないが、本発明の触媒はルイス酸及びプロトン性の酸の混成物であるため、改良された触媒活性を示すと考えられる。即ち式 1 の触媒はルイス酸の性質を示し電子対受容体として作用し、またプロトン性の酸の性質を示しプロトン供与体として作用する。

さらに、式 1 の本発明の触媒は、任意のエステル交換反応の触媒として作用するにも有効であると考えられる。このように、こなれにおける開示及び実施例は、それぞれジ脂肪族カーボネット

んされ、温度計と螺旋形蛇管を有する蒸留ヘッドでキャップされたノット長のカラムを備えた 300 ミリリットルの四つ口フラスコへ、フェノール 18.82 g (2.0 モル) 及びジブチルスズマレート触媒タブを入れる。この混合物をかく拌しながら 180°C に加熱する。この状態に達したら、液酸ジエチル 2.33 g (0.25 モル) を添加瓶から滴下する。液酸ジエチルの滴下は、ボット温度を 180°C 又はその附近に維持するため一滴ずつ約 1 時間かけて行なわれる。液酸ジエチルの滴下が完了した後、過剰するエチルアルコールを逐次的に挿め、挿めた量を記録する。反応を 2 時間続ける。2 時間の反応時間の終わり後、反応混合物を秤量し、液酸エチルフェニル及び液酸ジフェニルをガスクロマトグラフィーで分析する。結果は表 1 に示される。

#### 例 2

ジブチルスズマレート触媒タブをジブチルスズジアセテート触媒タブにかえることを除き、例 1 の操作を繰り返す。結果を表 1 に示す。

次の実施例は、本発明の触媒を用いてジ脂肪族（ジアルキル）カーボネートから脂肪族芳香族（アルキルアリール）カーボネート及び芳香族（ジアリール）カーボネートを製造することを説明する。

## 例 3

かく拌機、熱度計、及びガラス管液体が充てんされた温度計及び過渡冷却器を有する蒸留ヘッドでキャップされたノフィード長のカラムを備えた300ミリリットルの四つロフラスコへ、フェノール/88.2% (2.0モル) 及びブチルスズオキシドヒドロキシド無水タダを入れる。この混合物をかく拌しながら180°Cに加熱する。この温度に達したら、異酸ジエチル22.5gを添加漏斗から添加する。異酸ジエチルの添加は、ボット温度を140°C又はその付近に保つためにノットツツノ時間かけて行なわれる。異酸ジエチルの添加が完了した後、過剰するエチルアルコールを逐漸的に集め、集めた量を記録する。反応は2時間続けられ、この反応時間の終わりに反応混合物を秤量

し、炭酸エチルフェニル及び炭酸ジフェニルをガスクロマトグラフィーで分析する。結果を表1に示す。

表 1						
	アルキルアリールカーボネート(モル)	ジアリールカーボネート(モル)	ト(モル)	2時間	2時間	2時間
例 3 熱媒 游離アルコール(%)						
N.D. (外) 2時間 2時間 2時間	2時間	2時間	2時間			
1 4.0 2.3 4.4 6.6 2.7 3.3						
2 4.0 1.8 3.9 5.7 0.1 0.0						
3 4.0 5.3 8.5 10.7 7.6 4.2						

表1のデータは、本発明の方法、即ち式1の触媒を用いる方法が、慣用のルイス酸触媒を用いる方法よりも、ジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネート及びジ芳香族カーボネートを製造する場合により効率的であることを明らかに示している。このように例3を例1及び2と比較すると、本発明の方法が本発明の範囲外の方法よりも、脂肪族芳香族カーボネート及びジ芳香族カーボネートをより多く形成する結果をもたらすことが示されている。

上記記載に據らして本発明のその他の実験や変更が可能であることは明らかである。従つて記載された本発明の具体例において、特許請求の範囲より明らかにされた本発明の要する範囲内であれば変更をなしうることは当然である。